

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-025436

(43)Date of publication of application : 04.02.1991

(51)Int.CI. G03C 5/38
G03C 5/395

(21)Application number : 01-160152

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 22.06.1989

(72)Inventor : HAYASHI KATSUMI

(54) PROCESSING METHOD FOR SILVER HALIDE PHOTORESISTIVE MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To effectively remove water soluble contaminants accumulating in washing water and contaminating a photosensitive material by processing a photosensitive material in the presence of at least one kind of nonpolar cross-linked polystyrene compd. after processing the material with a soln. having fixing ability.

CONSTITUTION: The photosensitive material is processed with a soln. having fixing ability and then processed in the presence of at least one kind of nonpolar cross-linked polystyrene compd. The soln. having fixing ability may be a fixing soln. or a bleach fixing soln. The post-processing may be processed with washing water, a stabilizing soln. or a soln. substd. for washing water and preferably processed with a final bath. When soluble contaminants remaining or accumulating in washing water and producing a harmful effect on a final image can be effectively removed.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

平3-25436

⑬ Int.Cl.⁵

G 03 C 5/38
5/395

識別記号

厅内整理番号

8910-2H

⑭ 公開 平成3年(1991)2月4日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全11頁)

⑮ 発明の名称 ハロゲン化銀感光材料の処理方法

⑯ 特 願 平1-160152

⑰ 出 願 平1(1989)6月22日

⑱ 発 明 者 林 克 己 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内

⑲ 出 願 人 富士写真フィルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地

明 細 書

1. 発明の名称 ハロゲン化銀感光材料の処理方法

2. 特許請求の範囲

ハロゲン化銀感光材料を現像処理する方法において、定着能を有する処理工程の後、少なくとも一種の非極性の架橋ポリスチレン化合物の存在下で処理することを特徴とするハロゲン化銀感光材料の処理方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、ハロゲン化銀写真感光材料の処理方法に関し、更に詳しくは、水洗水中に蓄積する水溶性感光材料汚染物質を除去する方法に関する。

(従来の技術及びその問題点)

ハロゲン化銀感光材料を現像処理する場合、定着能を有する処理工程（定着処理、漂白定着処理など）の後に通常水洗処理又は安定化処理が施されるが、その際に感光材料の処理量が多くなると感光材料の水溶性添加剤（例えば増感色素、染料

など）が、水洗水中に蓄積し、感光材料からの溶出を遅らせたり、混用処理する場合の他の感光材料を汚染することがある。

従来の写真処理液中の汚染物の除去方法における汚染物としては、一般に使用水に含まれるゴミ、砂、硬度の高い水との混合で生じるカルシウムやマグネシウムなどの水酸化物、処理に従って発生する銀スラッジ、アルミニウムの不溶性物などの不溶性物質であり、それを除去するために、アラスチック製滤材網状物などの多孔性滤材を使用することが、従来から行われている。

しかしながら、上記の処理液中に溶解蓄積した物質は従来の多孔性滤材では除去することが出来ない。

特に製版用処理システムの様に多種類の感光材料を同一処理システムで、混用処理する場合、特にペーパー支持体感光材料を混用する場合上記汚染が致命的な問題となる。

更に、かかる水溶性汚染物質の水洗水中への蓄積は、近年省資源およびコスト低減の観点から水

洗水量を調節するために実用化された、自現機に設けられた種々の節水装置、あるいは少量補充する多段水洗、種々の目的を持つ添加剤を含有する灌ぎ液を使用する処理方式又はバッチ式の灌水水洗方式などの種々の方式等を用いて水洗槽に水洗水を少量補充する場合、或いは無補充の場合に特に深刻である。

感光材料から溶出する物質は、水洗処理液の補充量が少なくなるほど一般に蓄積物の濃度が高くなり、写真性への影響が大きくなる。一般的には蓄積物による汚染を防ぐには、水洗水の補充量を多くして、又は減少させないことで回避している。従って、水洗浴においても、通常水洗では汚染にならなくとも、補充量を減少した場合に特にこの問題が顕著になる。このため、水洗水の補充量を少なくすることが出来なかったり、処理能力が著しく少なくなるなどの欠点があった。

通常使用条件では、蓄積物による汚染はほとんど問題とならないので、溶出後の除去のための特別な部材使用は今までほとんど知られていないかっ

た。

特開昭60-220345号明細書には、カラーレンジング材料を定着能を有する工程に続く安定化処理工程においてキレート剤含有安定液の循環系のフィルター中にアニオニン交換樹脂を用いてスティンを防止する方法が開示されている。しかしながら、アニオニン交換樹脂は本発明で除去しようとする感光材料から溶出する染料、増感色素などには効果がないか、又は多量に必要なため、コスト、再生、廃却処理上の問題がある。

従って、本発明の目的は、水洗槽に感光材料から溶出する水溶性汚染物質が蓄積するのを防止するハロゲン化銀感光材料の処理方法を提供することである。本発明の更なる目的は、水洗水に蓄積物質除去手段を設けることにより、多種の感光材料を混用処理することの出来るハロゲン化銀感光材料の処理方法を提供することである。

(問題点を解決するための手段)

上記目的は、ハロゲン化銀感光材料を現像処理する方法において、定着能を有する処理工程の後、

少なくとも一種の非極性の架橋ポリスチレン化合物の存在下で処理することを特徴とするハロゲン化銀感光材料の処理方法により効果的に達成できることが見出された。

ここで、定着能を有する処理としては、例えば定着液、漂白定着液などによる処理を挙げることができる。その後の処理としては、例えば水洗水、安定液、安定化液、水洗代替液などによる処理（以下特にことわらない限り単に水洗処理という）を挙げることができ、好ましくは最終浴での処理である。

本発明に従えば、水洗処理液に残留乃至蓄積して最終画像に悪影響を与える水溶性汚染物質を効果的に除去することができる。

本発明は特に水に対する溶解性が比較的低く、かつ処理感光材料を汚染させる可能性のある着色物質（例えば、増感色素、汚染など）を含有する感光材料を多量に処理する処理系に於いて、特に有効である。

本発明の非極性の架橋ポリスチレン化合物は細

孔比表面積が大きく、従来ブドウ糖や医薬品などの着色性物質の除去に用いられることが知られているが、本発明の如き写真処理系に用いることにより、該水溶性汚染物質を効果的に除去できるだけでなく、水洗処理液中に含まれる写真処理に必要な写真有用物質（例えば防バイアスなど）の除去に関してはその実用性に支障をきたすほどではないことは、非常に驚くべきことである。

本発明の化合物を使用中の水洗水中に存在させる方法としては、滤材に適した形態にして循環系フィルター部材として設置したり水洗タンク中に設置したり、あるいは感光材料の親水性コロイド槽（好ましくはバック層）の中に含有させたりすること等がある。このように本発明は感光材料処理中の処理液系で用いるものであり、この意味においても、処理廃液の洗浄化のためあるいは再生のために各種の滤材を用いる方法とは区別されるとともに、実用的範囲内で写真有用物質を保持できる点で有効である。

また、前記の不溶性物質除去のための多孔性滤

材を併用してもよい。

本発明に用いられる非極性の架橋ポリスチレンはハイポーラスで多くの細孔と大きな比表面積を持つもので比表面積が400~800mg/g、細孔容積が0.5~1.2ml/gがよく、具体的な例としては、三変化成製のハイポーラス樹脂HP10、HP20、HP30などがある。

これら化合物については「キレート樹脂、イオン交換樹脂」(北条舒正編、機能性高分子シハイズ、講談社、昭51)に詳細な記載がある。

本発明に用いる架橋ポリスチレンはイオン交換樹脂とは極性を持たない点が異なる。

これらの非極性架橋ポリスチレン化合物は2種以上を併用してもよい。その使用量は、その使用する系(使用液量処理能力、吸着能力等)により限定され、特に限定的ではないが、一般に水洗処理液1Lにつき、0.1~500g、好ましくは1~150gである。

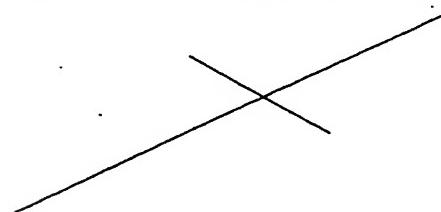
この場合にも写真性有用物質については実用性に支障をきたさない範囲で処理液中に保持され得

る。

本発明においては、低補充量水洗処理乃至無補充の溜水水洗処理方式において特に水溶性汚染物質の悪影響が顕在化するため、その効果がより有效地に達成される。

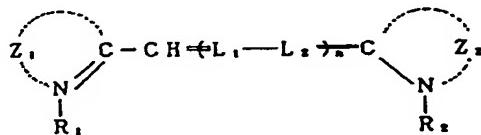
従って、本発明においては水洗処理液の補充量は感光材料1m当り1200ml以下(0を含む)であることが好ましい。補充量が0の場合とは、いわゆる「ため水水洗」方式による処理をいう。

本発明が特に有効であるのは、下記に例示した増感色素、染料などを含有する感光材料を処理する場合である。増感色素の例としては、写真感光材料の分野で公知の種々の増感色素、例えばシアニン色素、メロシアニン色素などである。好まし



い色素は特開昭55-52050号に記載されている色素などであるが、その中でも下記の一般式(I)で表わされるシアニン色素、あるいは一般式(II)で表わされるメロシアニン色素が特に好ましい。

一般式(I)



式中、Z₁、Z₂はチアゾール核、チアゾリン核、ベンズチアゾール核、ナフトチアゾール核、オキサゾール核、ベンズオキサゾール核、オキサゾリン核、ナフトオキサゾール核、イミダゾール核、ベンゾイミダゾール核、イミダゾリン核、セレナゾール核、セレナゾリン核、ベンゾセレナゾール核またはナフトセレナゾール核を形成するのに必要な原子群を表わす。

R₁、R₂はアルキル基又は置換アルキル基を表わす。但し、R₁、R₂の少なくとも1つはスル

ホ基又はカルボキシ基を有しているものとする。

L₁、L₂は置換又は無置換メタン基を表わす。nは0~2の整数を表わす。

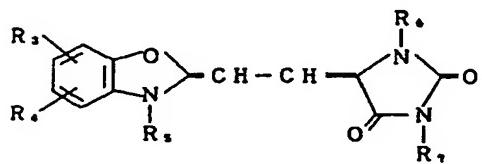
Z₁、Z₂によって形成される核には、シアニン色素の分野でよく知られているように、置換基が導入されていてもよい。この置換基としては例えばアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アリール基、アラルキル基、ハロゲン原子等が挙げられる。

R₁及びR₂は各々同一であっても異っていてもよい。R₁、R₂のアルキルとしては好ましくは炭素原子数1~8のもの、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ベンチル基、ヘプチル基などである。置換アルキル基の置換基としては、例えばカルボキシ基、スルホ基、シアノ基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルコキシカルボニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アシル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アリール基がある。置換アルキル基の好ましい炭素数は6以下である。

特開平3-25436(4)

L_1 、 L_2 の置換メチル基としては低級アルキル基、フェニル基、ベンジル基などを挙げることができる。

一般式(II)



式中、 R_1 及び R_2 は各々水素原子、ハロゲン原子、置換されていてもよい炭素数1～8のアルキル基、置換されていてもよい炭素数1～8のアルコキシ基、フェニル基、ナフチル基、スルホ基又はカルボキシ基を表わし、 R_3 と R_4 が結合して6員環を形成してもよく、この環上にハロゲン原子、低級アルキル基、ヒドロキシ基、ヒドロキシアルキル基、フェニル基、アルコキシ基、カルボキシ基等で置換されていてもよい。

R_1 は置換されていてもよいアルキル基又は置換されていてもよいアルケニル基を表わす。

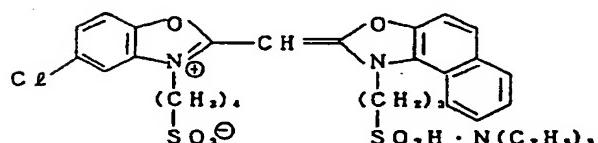
R_2 は置換されていてもよい炭素原子数1～12のアルキル基を表わし、置換基としてはヒドロキシ基、カルバミド基等が好ましく、このアルキル基はその炭素数の間に $-O-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NH-$ 及び $-N$ が介在しているものを包含する。

R_3 はハロゲン原子、低級アルキル基、ヒドロキシ基、ヒドロキシアルキル基、アルコキシ基、スルホ基又はカルボキシ基でそれぞれ置換されていてもよいフェニル基又はピリジル基を表わす。

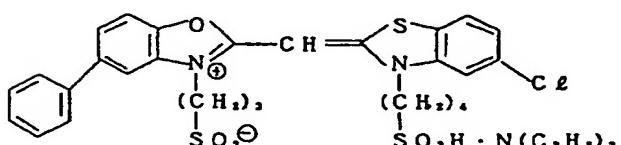
一般式(II)で示される増感色素は、特開昭50-33828号、同55-45015号、同56-25728号、米国特許第2,742,833号、同2,756,148号、同3,567,458号などに記載された合成方法によって容易に合成することができる。

一般式(I)、(II)で示される化合物の具体例として下記の化合物を挙げるが、これらに限定されるものではない。

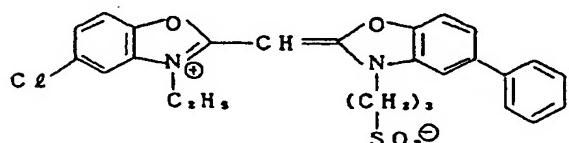
(I-1)



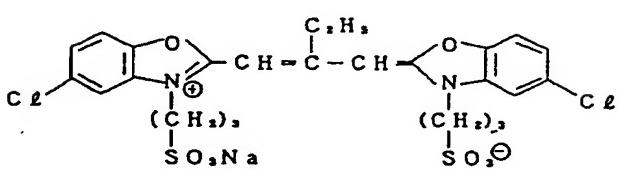
(I-2)



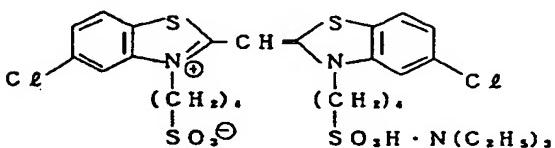
(I-3)



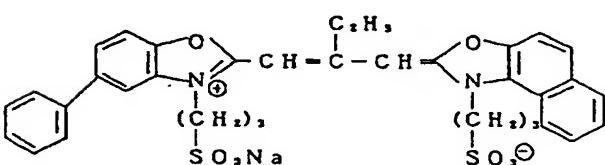
(I-4)

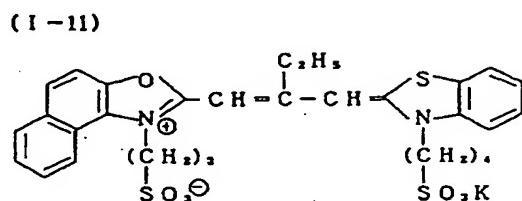
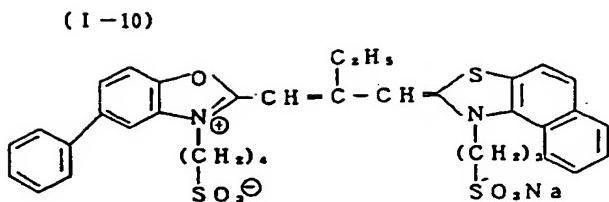
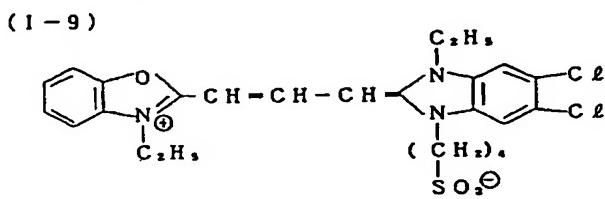
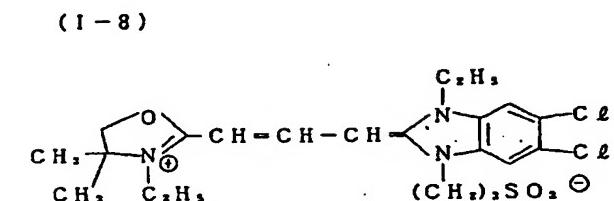
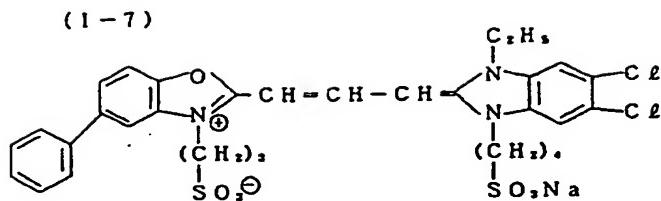


(I-5)



(I-6)





(II-1) 1-(2-ジエチルアミノエチル)-5-[(エチルナフト[2,1-d]オキサゾリン-2-イリデン)エチリデン]-3-(ビリジン-2-イル)-2-チオヒダントイン
 (II-2) 1-(2-アセチルブチル)-3-(ビリジン-2-イル)-5-[(3-スルホジェチル-2-ベンゾオキサゾリニデン)エチリデン]-2-チオヒダントインナトリウム塩

(II-3) 1-(2-ヒドロキシエトキシエチル)-3-(ビリジン-2-イル)-5-[(3-スルホブチル-5-クロロ-2-ベンゾオキサゾリニデン)エチリデン]-2-チオヒダントインナトリウム塩

(II-4) 1-(2-ヒドロキシエトキシエチル)-3-(p-エトキシビリジン-2-イル)-5-[(3-スルホブチルナフト[2,1-d]オキサゾリン-2-イリデン)エチリデン]-2-チオヒダントインナトリウム塩

本発明に用いられる増感色素は水溶液や水に混合可能 (miscible) の有機溶剤、たとえば、メタノール、エタノール、プロピルアルコール、メチルセロソルブ、ビリジンなどにとかした溶液としてハロゲン化銀乳剤に加える。

本発明に用いられる増感色素は米国特許3,485,634号に記載されている超音波振動を用いて溶解してもよい。その他に本発明の増感色素を溶解、あるいは分散して乳剤中に添加する方法としては、米国特許3,482,981号、同3,

585,195号、同3,469,987号、同3,425,835号、同3,342,605号、英國特許1,271,329号、同1,038,029号、同1,121,174号、米国特許3,660,101号、同3,658,546号に記載の方法を用いることができる。

本発明に用いられる増感色素を乳剤に添加する時期は、乳剤を適当な支持体上に塗布される前が一般的だが、化学熟成工程あるいはハロゲン化銀粒子形成工程であってもよい。

本発明において増感色素の好ましい添加量は、銀1モルあたり $10^{-4} \sim 10^{-1}$ モル添加するのが適当であり、好ましくは $10^{-4} \sim 10^{-2}$ モル添加することである。

これらの増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組合せを用いてもよく、増感色素の組合せは特に強色増感の目的でもしばしば用いられる。

本発明において特に有効な感光材料における染料の例としては以下のものを挙げることができる。

本発明で用いられる感光材料にはフィルター染

料として、あるいはイラジエーション防止その他種々の目的で、水溶性染料を含有してよい。このような染料にはベンジリデン染料、オキソノール染料、メロシアニン染料、シアニン染料及びアゾ染料が包含される。中でもベンジリデン染料、オキソノール染料、ヘミオキソノール染料及びメロシアニン染料が有用である。用い得る染料の具体例は、英國特許584,609号、同1,177,429号、特開昭48-85130号、同49-79620号、同49-114420号、同52-20822号、同59-154439号、同59-208548号、米国特許2,274,782号、同2,533,472号、同2,956,879号、同3,148,187号、同3,177,078号、同3,247,127号、同3,540,887号、同3,575,704号、同3,653,905号、同3,718,472号に記載されたものである。

本発明の方法に適用できるハロゲン化銀写真感光材料は支持体とその上に塗布された少なくとも

一つのハロゲン化銀乳剤層からなる。もちろん、必要によりバック層、アンチハレーション層、中间層、最上層（例えば、保護層）などを有することができる。

ハロゲン化銀乳剤は、塩化銀、沃化銀、臭化銀、塩臭化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀、の如きハロゲン化銀を親水性コロイド（例えばゼラチン）に分散したものである。ハロゲン化銀乳剤は、通常当業界でよく知られた方法（例えばシングルジェット法、ダブルジェット法、コントロールジェット法など）によって水溶性銀塩（例えば、硫酸銀）と水溶性ハロゲン塩とを水及び親水性コロイドの存在下で混合し、物理熟成及び金増感及び／又は硫黄増感などの化学熟成をへて製造される。

ハロゲン化銀乳剤には、その製造工程中又は塗布直前で、前記分光増感剤以外に、安定剤（例えば、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン）、増感剤（例えば、米国特許第3619198号明細書に記載の化合物）、カブリ防止剤（例えば、ベンゾトリアゾール、

5-ニトロベンツイミダゾール、ポリエチレンオキサイド）、硬膜剤（例えば、ホルマリン、グリオキザール、ムクロロ酸、2-ヒドロキシ-4,6-ジクロロ-a-トリアジン、N,N'-エチレンビス（ビニルスルフォニルアセトアミド）など、塗布助剤（例えば、サボニン、ソジウムラウリルサルフェート、ドデシルフェノールポリエチレンオキサイドエーテル、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムプロマイド）などを添加することができる。この様にして製造されたハロゲン化銀乳剤はパライタ紙、レジンコーテッド紙、セルロースアセテートフィルムポリエチレンテレフタレートフィルムなどの支持体にデップ法、エアナイフ法、ピード法、エクストルージョンドクター法、両面塗布法などによって塗布乾燥される。

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤には、RESEARCH DISCLOSURE 23516 (1983年1月号、P. 346)、米国特許4,080,207号、同4,269,727号、同4,276,

364号、4,278,748号及び特開昭60-179734号などに記載されているヒドラジン誘導体を硬調化剤として用いることができる。

又特開昭56-4140号などに記載されているテトラゾリウム化合物を用いることも出来る。

本発明の処理方法は少なくとも現像、定着および水洗の工程を含むものである。さらに必要により、停止などの工程を設けてもよい。具体的には現像-定着-水洗

現像-停止-定着-水洗

などの工程を擧げることができる。

本発明の現像工程に使用する現像液に用いる現像主薬には特別な制限はないが、ジヒドロキシベンゼン類を含むことが好ましく、ジヒドロキシベンゼン類と1-フェニル-3-ピラゾリドン類の組合せまたはジヒドロキシベンゼン類とp-アミノフェノール類の組合せを用いる場合もある。

上記ジヒドロキシベンゼン現像主薬としてはハイドロキノン、クロロハイドロキノン、プロムハイドロキノン、イソプロビルハイドロキノン、メ

特開平3-25436(ア)

チルハイドロキノン、2, 3-ジクロロハイドロキノン、2, 5-ジクロロハイドロキノン、2, 3-ジブロムハイドロキノン、2, 5-ジメチルハイドロキノンなどがあるが、特にハイドロキノンが好ましい。

また、1-フェニル-3-ピラゾリドン又はその誘導体の現像主薬としては1-フェニル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4, 4-ジメチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4-メチル-4-ヒドロキシメチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4, 4-ジヒドロキシメチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-5-メチル-3-ピラゾリドン、1- α -アミノフェニル-4, 4-ジメチル-3-ピラゾリドン、1- ρ -トリル-4, 4-ジメチル-3-ピラゾリドンなどがある。さらに、 ρ -アミノフェノール系現像主薬としてはN-メチル- ρ -アミノフェノール、 ρ -アミノフェノール、N-(β -ヒドロキシエチル)- α -アミノフェノール、N-(4-ヒドロキシフェニル)グリシン、2-メチル- ρ -アミノフ

エノール、 ρ -ベンジルアミノフェノール等があるが、なかでもN-メチル- ρ -アミノフェノールが好ましい。

現像主薬は通常0. 05モル/l~0. 8モル/lの量で用いられるのが好ましい。またジヒドロキシベンゼン類と1-フェニル-3-ピラゾリドン類又は ρ -アミノフェノール類との組合せを用いる場合には前者を0. 05モル/l~0. 5モル/l、後者を0. 06モル/l以下の量で用いるのが好ましい。

本発明に使用する現像液に保恒剤として使用される亜硫酸塩としては亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸リチウム、亜硫酸アンモニウム、重亜硫酸ナトリウム、メタ重亜硫酸カリウム、ホルムアルデヒド重亜硫酸ナトリウムなどがあげられる。亜硫酸塩の濃度は0. 4モル/l以上特に0. 5モル/l以上が好ましい。また上限は2. 5モル/lまでとするのが好ましい。

現像液のpHの設定のために用いるアルカリ剤としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭

酸ナトリウム、炭酸カリウム、第三リン酸ナトリウム、第三リン酸カリウムの如きpH調節剤や緩衝剤をあげることができる。

上記成分以外に現像液に用いられる添加剤としてはホウ酸、ホウ砂などの化合物、臭化ナトリウム、臭化カリウム、沃化カリウムの如き現像抑制剤：エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジメチルホルムアミド、メチルセロソルブ、ヘキシレングリコール、エタノール、メタノールの如き有機溶剤：1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾール-5-スルホン酸ナトリウム塩等のメルカプト系化合物、5-ニトロインダゾール等のインダゾール系化合物、5-メチルベンゾトリアゾール等のベンゾトリアゾール系化合物などのカブリ防止剤又は黒ボツ(black pepper)防止剤等があげられる。更に必要に応じて色調剤、界面活性剤、消泡剤、硬水軟化剤、硬膜剤、特開昭56-106244号記載のアミノ化合物などを含有させてもよい。

本発明に使用される定着液はチオ硫酸塩を含んでいる。特にチオ硫酸アンモニウム塩が好ましく、その添加量は0. 1~5. 0モル/l、好ましくは0. 5~2. 0モル/lである。定着液に使用される保恒剤としては、亜硫酸塩が一般的である。

その他、酢酸、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、硼酸などの緩衝剤、水溶性アルミニウム塩などの硬膜剤、アニオン系、両性系、ノニオン系の界面活性剤などを添加してもよい。また、公知の水あか防止剤たとえばカビ防止剤を併用してもよい。定着液のpHは通常4~8が適当である。水洗水としては井水、水道水、工業用水などの通常水を使用することができるが、本発明に用いる水洗水には、バッファー剤(例えばリン酸塩、酢酸塩など)、螢光増白剤、界面活性剤、キレート剤、保恒剤、水洗促進剤(例えば亜硫酸塩など)、防バイ剤、消泡剤等を適宜添加して用いることが出来る。

本発明の水洗水に用いることのできるキレート剤は、有機カルボン酸キレート剤、有機リン酸キ

レート剤、ポリヒドロキシ化合物、無機リン酸キレート剤等があり、なかでも好ましいキレート剤としては、エチレンジアミン、テトラ酢酸エチレンジアミンジオルトヒドロキシフェニル酢酸、二トリロ三酢酸、ヒドロキシエチレンジアミン三酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、ヒドロキシエチルイミン二酢酸、ジアミノプロパン一四酢酸、エチレンジアミンテトラキスメチレンホスホン酸、ニトロトリメチレンホスホン酸、1-ヒドロキシエチリデン-1、1-ジホスホン酸、1、1-ジホスホノエタン-2-カルボン酸、2-ホスホノブタ-1、2、4-トリカルボン酸、1-ヒドロキシー-1-ホスホノプロパン-1、2、3-トリカルボン酸、カテコール-3、5-ジスルホン酸、ピロリン酸ナトリウム、テトラボリリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウムがある。

本発明の水洗水には防歴性を付与することが好ましい。

本発明の「防歴性を付与」する手段としては、防歴性を付与する化学的手段及び物理的手段を含

み、具体的な化学的手段としては、イソチアゾリン系、ベンツイミダゾール系、ベンツイソチアゾリン系、サイアベンダゾール系、フェノール系、有機ハロゲン置換化合物、メルカブト系化合物、安息香酸及びその誘導体等の防歴性による防歴性付与が挙げられる。一方、物理的手段としては紫外線照射や磁気による防歴性付与が挙げられる。これらの手段の中でも、本発明においては、防歴性を使用する手段が好ましく、とりわけ、イソチアゾリン系（例えば5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン、2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン、5-クロロ-2-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン）、ベンツイソチアゾリン系（例えば2-(4-チアゾリル)ベンゾイミダゾール）及びサイアベンダゾール系（例えば1、2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン）が本発明の目的の効果を、より良好に奏し得る。

螢光増白剤としては、WHITEX BP UNITEX CKなどの市販のものが使用出来る。

また特開昭58-43452号、同58-114035号及び同61-33534号公報に記載の如き銀画像安定化剤を水洗水に含有させることもできる。

更に本発明の水洗水中には、水滴むらを防止する目的で、各種の界面活性剤を添加することができる。界面活性剤としては、陽イオン型、陰イオン型、非イオン型および両イオン型のいずれを用いてもよい。界面活性剤の具体例としてはたとえば工学図書（株）発行の「界面活性剤ハンドブック」に記載されている化合物などがある。

更にため水、水洗水には、米国特許第3,271,153号、特願昭61-51396号、特願昭60-253807号、特願昭61-121313号及び特願昭61-151389号に記載の技術を適宜利用することが出来る。

本発明においては、潜水水洗用タンクとストックタンクとを循環使用してもよい。

水洗水補充量は、使用する感剤の種類、処理機の処理方式にもよるが、好ましくは1200m²

/m²以下、より好ましくは600m²/m²以下、または無填充水洗（潜水）の系で本発明の効果がとくに有効に発揮される。

また、水洗工程は、多段水洗（例えば2～3段）多段向流水洗（例えば2～3段）などの方式で行なうこともできる。これら的方式を用いると水洗水を大巾に削減することができる。

本発明の処理方法が適用される黑白ハロゲン化銀感光材料としては、複写分野に用いられる感光材料（グラフィルム、マイクロフィルムなど）、製版に用いられる感光材料（リスフィルムなど）、医療用に用いられる感光材料（Xレイフィルムなど）、一般用の感光材料（黑白撮影用ネガフィルム、黑白印画紙など）並びにカラー処理用感光材料（カラーべーバー、カラーネガ、カラー反転感材など）などを挙げることができる。

(実施例)

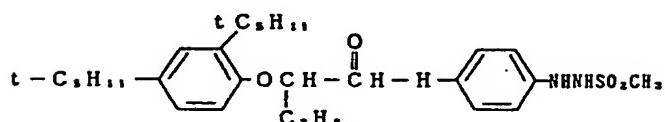
以下実施例により本発明を詳しく説明する。

比較例1

平均粒径0.25μ、平均ヨウロ銀含有量1

特開平3-25436(9)

モル%の立方体单分散乳剤を調製し、増感色素として前記(I-4)の化合物、安定剤として4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン、硬膜剤として1,3-ジビニルスルホニル-2-プロパンオール、硬調化剤として下記構造式



の化合物を加えて、ポリエチレンテレフタレート・フィルム上に銀量3.4g/m²になる様に塗布して感光材料を作成した。

上記感光材料を製版カメラを用いて露光したものを、自動現像機FG-360F(富士フィルム社製)を用い、次の工程に従って処理した。

処理工程	処理時間	処理剤	補充量 ml/4切サイズ
現像(34°C)	30'	GE-D1	19
定着	30'	GEF-1 (原液:水=1:3)	40
水洗(タンク容量6L)	30'	水道水	50

上記工程で感光材料を4切300枚を1週間にわたり処理した。水洗水は黄色着色するが水洗タンク中に沈澱、漏りもなく処理感材も残色は少し多くなるが、異常ない性能が得られた。しかし乍ら同時処理した手動写植ペーパーPL-100WP(富士フィルム社製)の未露光部が黄色に染着した。

実施例1

FG-360F機の水洗槽にフィルター部材を設けた水循環系のホースが設けられる様改造した。フィルター部にHP-20(三菱化成製、ハイボーラス樹脂)を200gを封入した。

比較例1と同様の処理を、フィルター循環を併用しながら実施した。

水洗水の黄色着色がなく、処理感材の残色も部

液と同じであり、また異常ない性能が得られた。又混用処理したPL-100WPも黄色染着がなく、良好な仕上がりであった。

比較例2

平均粒径0.28μの塩臭化銀乳剤(Br組成30モル%)を調製し、増感色素として前記(I-3)の化合物を加えてポリエチレン・テレフタレート・フィルム上に銀量2.9g/m²になる様に塗布して感光材料を作成した。

上記感光材料を製版カメラで露光したものを、自動現像機FG-550F(富士フィルム社製)の水洗槽にフィルター部を付設したポンプ配管系を設け、ため水ストックタンク(20L)との間でため水を循環使用出来る様に改造し、次の工程に従って処理した。

処理工程	処理時間	処理剤	補充量 ml/DZ
現像(38°C)	20'	LP-835	120
定着	20'	LP-308	160
水洗(ため水洗) (タンク容量12L)	20'	下記处方液	0

<ため水水洗水>

水道水 1L

EDTA-2Na·2H₂O 0.8g

上記工程で上記感光材料DZサイズ200枚を2週間にわたり処理した。フィルター部には50メッシュナイロン・ネットフィルターを入れた。

溜水水洗水は黄色着色するが、処理感材は若干残色が多くなるものの、特に異常ない性能が得られた。しかし乍ら同時処理したPL-100WPの未露光部が黄色に染着した。

実施例2及び比較例2

フィルター部にHP-30(三菱化成製、ハイボーラス樹脂)を用いた場合も実施例2と同様な効果が得られたが、三菱ダイヤイオンWA-20を用いた場合には、水洗水が着色し、混用処理したPL-100WPに黄色スティンが発生した。

(発明の効果)

本発明に従えば、ハロゲン化銀感光材料の水洗処理液中に蓄積する水溶性の感光材料汚染物質を有効に除去することができる。

特開平3-25436 (10)

手続補正書

2 4 10
平成 1 年 4 月 4 日

特許庁長官 殿



更に本発明の方法を用いれば、多種類の感光材料を混用処理しても良好な写真性能を得ることができる。

特許出願人 富士写真フィルム株式会社

1. 事件の表示 平成 1 年 特願第 160152 号

2. 発明の名称 ハロゲン化銀感光材料の処理方法

3. 補正をする者

事件との関係

特許出願人

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地 方 式
名 称(520)富士写真フィルム株式会社 審査
代 表 者 大 西 實



連絡先 〒106 東京都港区西麻布 2 丁目 26番 30号
富士写真フィルム株式会社 東京本社
電話 (406) 253-7

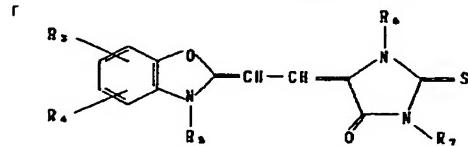


4. 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」
の欄

5. 補正の内容

明細書の「発明の詳細な説明」の項の記載を下記の通り補正する。

1) 第 11 頁の一般式 (II) の化学構造式を



と補正する。

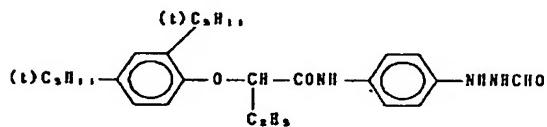
2) 第 30 頁下から 1 行目の

「ヨウイロ」を

「沃化」

と補正する。

3) 第 31 頁 7 行目の化学構造式を



と補正する。

4) 第 32 頁 3 行目の

「G E - D I」を

「G R - D I」

と補正する。

5) 第 32 頁 4 行目の

「G E P」を

「G R F」

と補正する。

6) 第 33 頁下から 5 行目の

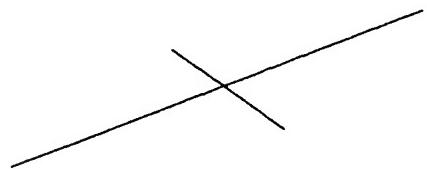
「L P」を

「L D」

と補正する。

7) 第 33 頁下から 4 行目の

「定着」の後に



「(38て)」

を挿入する。

8) 第33頁下から4行目の
「L^P」を

「LF」

と修正する。

9) 第33頁下から2行目の
「水水洗」の後に
「(38て)」

を挿入する。

以上

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.